



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 52 040 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 83/05
G 02 B 1/10

⑲ Aktenzeichen: 199 52 040.2
⑳ Anmeldetag: 28. 10. 1999
㉑ Offenlegungstag: 23. 5. 2001

DE 199 52 040 A 1

⑦① Anmelder:
Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,
66123 Saarbrücken, DE

⑦A Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

⑦② Erfinder:
Mennig, Martin, 66287 Quierschied, DE; Oliveira,
Peter W., 66111 Saarbrücken, DE; Schmidt, Helmut,
66130 Saarbrücken, DE

6.855,396

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem

⑤⑦ Es wird ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusions-
sperrschichtsystem beschrieben, umfassend eine harte
Grundsicht, die eine Beschichtungszusammensetzung
auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem
Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen
enthält, und eine Decksicht auf Basis von nanoskaligen
Feststoffteilchen, die erhältlich ist durch Auftragen einer
nanoskaligen Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf
die nicht vollständig gehärtete oder polymerisierte, noch
reaktive Gruppen enthaltende Beschichtungszusammen-
setzung für die Grundsicht und anschließende Wärme-
behandlung oder Härtung.
Das Beschichtungssystem zeichnet sich aus durch gute
Abriebfestigkeit und Diffusionssperwirkung. Es eignet
sich insbesondere als Schutzschicht für Kunststoffsub-
strate.

DE 199 52 040 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem versehenes Substrat, bei dem das Beschichtungssystem eine harte Grundschicht und mindestens eine nanoskalige Feststoffteilchen enthaltende Deckschicht umfaßt, sowie ein Verfahren zur Herstellung des mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem versehenen Substrats.

Die Beschichtung von Substraten mit Schichten mit besonderen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. hohem Brechwert, hoher Abriebfestigkeit, einem Schutz vor dem Eindiffundieren von Substanzen, z. B. Gasen aus der Atmosphäre oder Wasser, ist insbesondere bei Substraten, die thermisch nicht belastet werden können, ein großes Problem, da eine hermetische Abdichtung ohne eine thermische Verdichtung zu rein anorganischen Schichten äußerst schwierig zu erreichen ist. Selbst bei aufgesputterten Schichten ist die Defekthäufigkeit und die pin-hole-Häufigkeit so groß, daß von einer hermetischen Abdichtung nicht gesprochen werden kann. In vielen Fällen reichen jedoch solche Schichten aus, d. h. es wird zwar keine hermetische Abdichtung erreicht, aber es wird eine ausreichend feste Oberfläche erhalten.

Andererseits führen naßchemisch erhaltene Beschichtungen, bei denen aus einer Lösungsmittelphase beschichtet wird, zu in der Regel sehr offenen Strukturen (Polymere mit hohen freien Volumina), wobei bei Teilchen enthaltenden Systemen mit Zwickeln zu rechnen ist, durch die Gasdiffusion und Stofftransportaustausch erfolgen können. Daher ist es auch nicht möglich, mit solchen Systemen ohne eine Verdichtung bei hohen Temperaturen eine gute Abdichtung zu erhalten.

Selbst anorganisch-organische Kompositsysteme sind nicht in der Lage, ohne zusätzliche anorganische Sputterschichten ausreichend abzudichten. Die Abriebfestigkeit solcher Schichten ist zwar gegenüber typischen Kunststoffen, wie PC und PMMA, deutlich erhöht, aber für viele Zwecke (z. B. Verschleißungen) nicht ausreichend.

Dünne Schichten unter 1 µm können in der Regel über Gasphasen-Abscheidungsverfahren, aber auch über Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden. Bei Gasphasen-Abscheidungsverfahren ist es möglich, auch rein anorganische Schichten herzustellen. Rein anorganische Schichten sind, wenn sie porenfrei hergestellt werden können, auch schon in sehr dünnen Schichten hermetisch abriegelnd, d. h. Stoffe, wie Gase oder Wasser, können nicht eindiffundieren. Dies hängt mit der Dichte des Netzwerkes zusammen, das keine freien Volumina besitzt, wie dies bei organischen Polymeren der Fall ist. Außerdem weisen sie keine ausreichende Flexibilität auf, um Gasmolekülen den Durchtritt zu gewähren.

Anorganische Sol-Gel-Materialien haben nach dem Abscheidevorgang eine relativ niedrige theoretische Dichte, d. h. es liegt keine dichte Packung vor, da durch die Wechselwirkung der Solpartikel bzw. Solmoleküle eine hohe Packungsdichte verhindert wird. Die Wechselwirkungen kommen durch dipolare Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrücken oder chemische Bindungen zustande und verhindern, daß eine Relaxation bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Die typischen Packungsdichten solcher Schichten liegen zwischen 5 und 25% der theoretischen Dichte.

Während beim Auftrag solcher Schichten auf keramische und glasartige Werkstoffe durch die Anwendung hoher Temperaturen eine nachträgliche Verdichtung möglich ist, ist dies beim Auftrag auf Polymersubstrate nicht möglich. Typische Verdichtungstemperaturen von anorganischen Systemen liegen zwischen 450 und 1000°C und solche Prozesse sind daher für Polymere ungeeignet. Weiter gelingt es

zwar mit den obengenannten Systemen relativ dünne Schichten auf Polymersubstraten zu erhalten, aber es ergibt sich eine außerordentlich niedrige mechanische Beständigkeit und eine geringe Kratzfestigkeit. Dies ist insbesondere für in der Optik verwendete transparente Schichten ein Problem, da dort häufig sehr dünne Schichtdicken erforderlich sind.

Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand deshalb darin, ein abriebfestes Diffusionssperrschichtsystem bereitzustellen, bei dem eine Beschichtung aus dünnen Schichten mit hoher mechanischer Festigkeit und erhöhter Diffusionssperrwirkung vorliegt. Insbesondere sollte dies erreicht werden, ohne daß eine Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen (z. B. einer Verdichtung der Schichten bei 450°C bis 1000°C) erforderlich ist, so daß das Beschichtungssystem auch für Substrate geeignet ist, die solchen hohen Temperaturen nicht ausgesetzt werden können. Weiter sollten auch transparente Schichten möglich sein, so daß beschichtete Substrate mit den oben genannten Eigenschaften erhalten werden können, die für optische Anwendungen geeignet sind. Die beschichteten Substrate sollten weiter über ein naßchemisches Verfahren realisierbar sein.

Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise durch ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem gelöst werden, das umfaßt eine harte Grundschicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und eine Deckschicht auf Basis von nanoskaligen Feststoffteilchen, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskaligen Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die nicht vollständig gehärtete oder polymerisierte, noch reaktive Gruppen enthaltende Beschichtungszusammensetzung für die Grundschicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung.

Die harte Grundschicht enthält eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen. Bei den härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen handelt es sich um anorganische, organische modifizierte anorganische oder rein organische Verbindungen oder Monomere, wobei natürlich auch Mischungen davon eingesetzt werden können. Bevorzugt werden organisch modifizierte anorganische Verbindungen oder Mischungen von organisch modifizierten anorganischen Verbindungen und anorganischen Verbindungen verwendet, wobei im letzteren Fall bevorzugt mindestens 40 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Mol.-% organisch modifizierter anorganischer Verbindungen enthalten sind. Insgesamt sind bevorzugt mindestens 20 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Mol.-%, aller eingesetzten polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen organische Verbindungen und/oder organisch modifizierte anorganische Verbindungen.

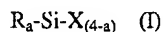
Unter Polymerisation werden hier alle üblichen Polymerisationsreaktionen, wie radikalische Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition, verstanden. Hierzu gehört insbesondere auch die beim später erläuterten Sol-Gel-Verfahren stattfindende (Poly)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen. Bei den dabei entstehenden Kondensaten handelt es sich dementsprechend ebenfalls um Polymere. Unter Härtung (Vernetzung) wird insbesondere die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk verstanden. Hierzu gehört auch die Kondensation von hydrolysierbaren Verbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die Verbindungen können in der Beschichtungszusammensetzung als Monomere enthalten sein, es kann sich aber auch um bereits zumindest teilweise polymerisierte oder vernetzte Oligomere oder (Pre)polymere handeln. In den Be-

schichtungszusammensetzungen, die anorganische oder organisch modifizierte anorganische Verbindungen umfassen, können diese dann z. B. bereits teilweise hydrolysiert und/oder kondensiert vorliegen.

Bevorzugt handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen um eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von Verbindungen von Glas- und/oder Keramik-bildenden Elementen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich insbesondere um hydrolysierbare und kondensierbare Verbindungen. Die Beschichtungszusammensetzung wird aus diesen Verbindungen bevorzugt nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten. Beispiele für Glas- und/oder Keramik-bildende Elemente sind die Elemente der Gruppen 3 bis 6 und 12 bis 15 des Periodensystems oder die Lanthaniden-Elemente. Bei diesen Elementen handelt es sich vorzugsweise um solche von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti und Zr, oder Mischungen davon. Es können aber auch Verbindungen anderer Elemente eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Gruppen 1 und 2 des Periodensystems (z. B. Na, K, Ca und Mg) oder der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems (z. B. Mn, Fe, Co und Ni). Vorzugsweise machen Verbindungen der soeben genannten Elemente aber nicht mehr als 20 und insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung um eine nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltene Beschichtungszusammensetzung auf Basis von organisch modifizierten anorganischen Verbindungen, insbesondere Silanverbindungen. Insbesondere werden hydrolysierbare Silanverbindungen eingesetzt, wobei bevorzugt zumindest ein Teil der hydrolysierbaren Silanverbindungen mindestens einen nicht hydrolysierbaren Substituenten aufweist. Beispielsweise umfaßt eine bevorzugte Beschichtungszusammensetzung ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhältliches Polykondensat auf Basis von

(A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 40 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

(B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von Glas- oder Keramikbildenden Elementen.

In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X, die gleich oder voneinander verschieden sein können, beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C₁₋₆-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryloxy, wie z. B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C₁₋₆-Acyloxy, wie z. B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C₂₋₇-Alkylcarbonyl, wie z. B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R mit einer funktionellen Gruppe

oder ohne eine funktionelle Gruppe handeln.

Der nicht hydrolysierbare Rest R ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C₁₋₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkynyl, wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl). Die Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z. B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Spezielle Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R sind die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z. B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R mit einer funktionellen Gruppe enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

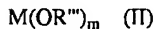
In einer bevorzugten Ausführungsform werden hydrolysierbare Silane mit einer funktionellen Gruppe, insbesondere mit den obengenannten funktionellen Gruppen, bevorzugt Epoxygruppen, wie einer Glycidyl- oder Glycidyl-oxo-Gruppe, oder (Meth)acryloxygruppen, eingesetzt. Es handelt sich insbesondere um Silane der allgemeinen Formel (I), wobei X vorzugsweise C₁₋₄-Alkoxy und besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy ist, und R ein Glycidyl-oxo-(C₁₋₆)-alkylen-Rest oder ein (Meth)acryloxy-(C₁₋₆)-alkylen-Rest ist, wobei (C₁₋₆)-Alkylen z. B. für Methylene, Ethylene, Propylene oder Butylene steht. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare hydrolysierbare Silane können z. B. der EP-A-195493 entnommen werden. Wegen der leichten Zugänglichkeit werden γ -Glycidyl-oxopropyltrimethoxysilan, γ -Glycidyl-oxopropyltrichloroxysilan, 3-(Meth)acryloxypropyltri(methoxy)silan und 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt. (Meth)acryl steht für Methacryl oder Acryl.

Sofern oben genannte Silane mit einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit Epoxygruppe eingesetzt werden, wird bevorzugt ein Härtungskatalysator verwendet, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium. Dieser Härtungskatalysator wirkt insbesondere als Katalysator für die Epoxid-Epoxid- bzw. Polyol-Epoxid-Vernetzung. Der Härtungskatalysator wird in den entsprechenden Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Mol pro Mol Epoxidgruppe der hydrolysierbaren Silane zugegeben. Bevorzugt sind Mengen im Bereich von 0,02 bis 0,4 und insbesondere 0,05 bis 0,3 Mol Härtungskatalysator pro Mol Epoxidgruppe.

Bei der Lewis-Base handelt es sich vorzugsweise um eine Stickstoffverbindung. Derartige Stickstoffverbindungen können z. B. ausgewählt werden aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen und Ammoniak (vorzugsweise als wäßrige Lösung). Konkrete Beispiele hierfür sind 1-Methylimidazol, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders bevorzugt unter diesen Verbindungen ist 1-Methylimidazol. Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Lewis-Basen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind hydrolysierbare Silane, die über mindestens einen nicht hy-

drolysierbaren Rest verfügen, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt.

Bei den Alkoholaten von Ti, Zr oder Al handelt es vorzugsweise sich um ein solche der allgemeinen Formel (II)



worin M für Ti, Zr oder Al steht, R^m eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl) oder eine Alkylendioxyalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowohl für die Alkyl- als auch die Alkyleneinheit (z. B. Methylen, Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen für die Alkyleneinheit und die vorstehend für die Alkylgruppe genannten Beispiele für die Alkyleneinheit) darstellt und m 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist. Bevorzugte Härtekatalysatoren sind Al(OCH₂CH₂OC₄H₉)₃ (Aluminiumtributoxyethanolat), wobei die Butylgruppe vorzugsweise eine n-Butylgruppe ist, Aluminium-sek.-butylat und Mischungen von Aluminiumtributoxyethanolat und Aluminium-sek.-butylat. Für weitere Einzelheiten wird auf die DE-A-43 38 361 verwiesen.

Sofern oben genannte Silane mit einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit einer funktionellen Gruppe eingesetzt werden, können auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen zusammen mit dem hydrolysierbaren Silan mit funktioneller Gruppe eingesetzt werden, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, und insbesondere 60 Mol-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, bevorzugt nicht übersteigt. Bevorzugt sind mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 20 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen die anderen hydrolysierbaren Verbindungen, die von der bzw. den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer funktionellen Gruppe an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten verschieden sind.

Als weitere Komponente kann insbesondere bei Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von hydrolysierbaren Silanverbindungen mit einer Epoxidgruppe ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Mischungen davon eingesetzt werden. Bei diesen organischen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit Epoxidgruppen handelt es sich z. B. um an sich bekannte Verbindungen, die nach dem Stand der Technik als Epoxidharze, Gießharze und als Epoxyreaktivverdünner eingesetzt werden.

Bei den weiteren hydrolysierbaren Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen können Verbindungen aller oben erläuterten Glas- oder Keramikbildenden Elemente verwendet werden. Als Beispiele für die hydrolysierbaren Gruppen dieser Verbindungen kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für X verwiesen werden. Bevorzugte Beispiele sind die Verbindungen der Formel (II) und die in der DE-A-43 38 361 aufgeführten Verbindungen H. Die Verbindungen können auch neben den hydrolysierbaren Gruppen nicht hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Dies ist aber außer für Si nicht bevorzugt. Als Beispiele kann ebenfalls auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für R verwiesen werden. Bevorzugt sind nicht mehr als 70 Mol-%, insbesondere nicht mehr als 50 Mol-% aller hydrolysierbaren Verbindungen Verbindungen von Glas- oder Keramikbildenden Elementen, die nicht Si sind.

Außerdem können als hydrolysierbare Verbindungen, zusätzlich oder allein, beispielsweise ein oder mehrere hydrolysierbare Siliciumverbindungen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die

gegebenenfalls durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind, zugegeben werden. Als hydrolysierbare Gruppen können dabei z. B. solche eingesetzt werden, wie sie in Formel (I) für X angegeben sind. Derartige Silane werden in der DE 41 18 184 detailliert beschrieben. Diese fluorierten Silane werden, falls gewünscht, im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen, eingesetzt.

Neben den anorganischen oder organisch modifizierten anorganischen Verbindungen kann die Beschichtungszusammensetzung auch auf rein organischen Verbindungen (Monomeren) basieren. Gegebenenfalls kann die thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbare oder polymerisierbare Verbindung teilweise oder vollständig durch ein entsprechendes Polymer ersetzt werden. Dieses Polymer auf Basis organischer Verbindungen weist bevorzugt noch reaktive Gruppen auf, über die eine weitere Polymerisation oder eine Härtung erfolgen kann. Sofern die Beschichtungszusammensetzung nur auf diesen Polymeren auf Basis organischer Verbindungen basiert, ist es notwendig, daß die reaktiven Gruppen vorliegen. Bei den einsetzbaren organischen Monomeren und Polymeren handelt es sich z. B. um die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Monomere und Lacksysteme, wie sie z. B. in Ullmanns, Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 15, 4. Aufl., 1978, S. 589 ff. beschrieben sind.

Spezielle Beispiele für polymerisierbare Monomere, die eine rein organische Polymermatrix ergeben, sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylnitril, Styrol und Styrolerivate, Alkene (z. B. Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten), halogenierte Alkene (z. B. Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid), Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol und Gemische derartiger Monomere. Auch mehrfach ungesättigte Monomere können angewandt werden, z. B. Butadien und Ethylendimethacrylat.

Als entsprechende Polymere eignen sich beliebige bekannte Kunststoffe, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyeoxide und Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen. Vorzugsweise werden transparente Polymere oder entsprechende Monomere angewandt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden vernetzbare Beschichtungssysteme auf Basis von organischen Monomeren oder entsprechenden Polymeren eingesetzt. Diese können auf den oben genannten Polymeren basieren. Auch hierbei handelt es sich um die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Systeme, die z. B. in der oben genannten Literaturstelle von Ullmann aufgeführt werden. Konkrete Beispiele sind Acrylharze, Alkydharze, Polyesterharze (z. B. Vernetzung über Aminoplaste), Polyurethanharze und Epoxidharze und die entsprechenden Monomer-Systeme.

Der Beschichtungszusammensetzung auf Basis der thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen können daneben weitere auf dem Gebiet der Beschichtungstechnik bekannte Additive zugegeben werden. Beispiele sind Lösungsmittel, Vernetzungsmittel, Gleitmittel, nanoskalige Feststoffteilchen, Polymerisationsinitiatoren, Photosensibilisatoren oder Verlaufsmittel. Beispiele für Gleitmittel sind Tenside, Fluor-

silane oder Graphit. Bezüglich der einsetzbaren nanoskalige Feststoffteilchen kann auf die nachstehende Erläuterung verwiesen werden.

Da der Auftrag der Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat üblicherweise na chemisch erfolgt, enthält die Beschichtungszusammensetzung bevorzugt ein Lösungsmittel. Dabei handelt es sich um die üblichen auf dem Gebiet der Beschichtung eingesetzten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösemittel, insbesondere hinsichtlich der eine organisch modifizierte anorganische Matrix bildenden Verbindungen, sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole (C_1 - C_8 -Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C_1 - C_8 -Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, und deren Gemische. Beispiele für hochsiedende Lösemittel sind Triethylenglycol, Diethylenglycol-diethylether und Tetraethylenglycoldimethylether. Bezüglich weiterer Lösungsmittel, insbesondere hinsichtlich für eine organische Matrix bildende Verbindungen, sie wiederum auf oben genannte Literaturstelle von Ullmann verwiesen.

Die Beschichtungszusammensetzung kann Vernetzungsmittel enthalten. Die Vernetzungsmittel enthalten mindestens zwei reaktive Gruppen, die mit den in der Beschichtungszusammensetzung enthaltenen funktionellen Gruppen reagieren können. Die Art der Vernetzungsmittel richtet sich natürlich nach den in der Beschichtungszusammensetzung vorhandenen funktionellen Gruppen. Die Auswahl der geeigneten Vernetzungsmittel ist dem Fachmann geläufig. Beispielsweise können bei Epoxid-haltigen Beschichtungszusammensetzungen Vernetzungsmittel mit anorganischen oder organischen Gruppen mit reaktionsfähigem Wasserstoff, z. B. Amin-, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen, verwendet werden.

Einsetzbare Polymerisationsinitiatoren sind Photoinitiatoren und thermische Polymerisationskatalysatoren, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Zusammensetzung ausgewählt werden und dem Fachmann bekannt sind. Beispiele sind radikalische Photostarter, radikalische Thermostarter, kationische Photostarter, kationische Thermostarter und beliebige Kombinationen derselben.

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Dihydroxyacetophenon und Dibenzosuberon. Beispiele für radikalische Thermostarter sind u. a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzozat und Azobisisobutyronitril zu nennen. Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyracure® UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Eine photochemische Härtung kann nach üblichen Verfahren, z. B. mittels UV-Strahlung, erfolgen. Des weiteren können auch weitere übliche Härtungsverfahren, wie Elektronenstrahl-Härtung und Laserhärtung durchgeführt wer-

den.

Diese Polymerisationsinitiatoren werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen (z. B. 0,01–5 Gew.-%, insbesondere 0,1–2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt an Beschichtungszusammensetzung), eingesetzt. Selbstverständlich kann auch ohne Polymerisationsinitiator gearbeitet werden, wenn dieser nicht erforderlich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtungszusammensetzung nach dem Sol-Gel-Verfahren aus hydrolysierbaren Verbindungen erhalten. Dabei werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls durch Erwärmung oder saure oder basische Katalyse, hydrolysiert und teilweise kondensiert. Es können stöchiometrische Mengen Wasser, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Das sich bildende Sol kann vom Fachmann durch geeignete Parameter, z. B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, ohne weiteres auf die für die Beschichtungszusammensetzung gewünschte Viskosität eingestellt werden. Die Beschichtungszusammensetzung wird bevorzugt in Form eines Sols für die Beschichtung verwendet. Weitere Einzelheiten zum Sol-Gel-Verfahren können z. B. W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2. Aufl., Verlag Chemie, 1968, entnommen werden.

Bevorzugt einsetzbare Beschichtungszusammensetzungen finden sich z. B. in der EP-A-0 607 213 oder in der DE-A-43 38 361 auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Die Deckschicht basiert auf einer nanoskalige Feststoffteilchen enthaltenden Masse. Dabei handelt es sich insbesondere um nanoskalige anorganische Feststoffteilchen, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sind.

Bei den nanoskaligen Feststoffteilchen handelt es sich um Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße (einem mittleren Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 1000 nm, bevorzugt nicht mehr als 200 nm, bevorzugter nicht mehr als 100 nm, und insbesondere nicht mehr als 70 nm. Ein besonders bevorzugter Teilchengrößenbereich liegt bei 5 bis 50 nm.

Die nanoskaligen (anorganischen) Feststoffteilchen können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise bestehen sie jedoch aus Metallen und insbesondere aus Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z. B. CdS, ZnS, PbS und Ag₂S), Seleniden (z. B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z. B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ und PbI₂; Carbiden wie CdC₂ oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄; Phosphiden wie GaP, InP, Zn₃P₂ und Cd₃P₂; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z. B. Indium-Zinn-Oxiden (ITO) und solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃ und PbTiO₃).

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen um solche von Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Metallen und Mischungen derselben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden nanoskalige Teilchen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ta₂O₅, SnO₂ und Al₂O₃ (in allen Modifikationen, insbesondere als Böhmit, AlO(OH)) sowie Mischungen derselben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z. B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Gasphasenkondensationsverfahren, Kolloidtechniken, Präzipitationsverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nucleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und (Mikro)emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur aus-

fürhlich beschrieben. Insbesondere können z. B. Metalle (beispielsweise nach der Reduktion auch Fällungsverfahren), keramische oxidische Systeme (durch Präzipitation aus Lösung), aber auch salzartige oder Mehrkomponentensysteme herangezogen werden. Zu den salzartigen oder Mehrkomponentensystemen zählen auch Halbleitersysteme.

Die nanoskaligen Feststoffteilchen können in dieser Form oder in Form von oberflächenmodifizierten Teilchen eingesetzt werden. Im allgemeinen ist der Einsatz von mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen versehenen nanoskaligen Farbstoffteilchen bevorzugt, gerade bei nanoskaligen Feststoffteilchen aus SiO_2 können aber auch ohne Oberflächenmodifizierung sehr gute Resultate erzielt werden. Hierfür können z. B. auch handelsübliche Kieselsäureprodukte, z. B. Kieselsole, wie die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG, oder pyrogene Kieselsäuren, z. B. die Aerosil-Produkte von Degussa, verwendet werden.

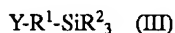
Die Herstellung der mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehenen nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Feststoffteilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die über derartige polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden weiter unten näher erläutert.

Bei den organischen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation (gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Initiators bzw. Katalysators) zugänglich sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl- oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den polykondensationsfähigen Gruppen wären vor allem Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen erhalten werden können.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es auch, daß die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, ein relativ niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere sollte das Molekulargewicht der (rein organischen) Gruppierungen 500 und vorzugsweise 300, besonders bevorzugt 200, nicht übersteigen. Dies schließt selbstverständlich ein deutlich höheres Molekulargewicht der diese Gruppierungen umfassenden Verbindungen (Moleküle) nicht aus (z. B. 1000 und mehr).

Wie bereits oben erwähnt können die polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen prinzipiell auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck alle (vorzugsweise niedermolekularen) Verbindungen, die zum einen über eine oder mehrere Gruppen verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen (funktionellen) Gruppen (wie beispielsweise OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und zum anderen mindestens eine polymerisierbare/polykondensierbare Gruppe aufweisen. Somit können die entsprechenden Verbindungen z. B. sowohl kova-

lente als auch ionische (salzartige) oder koordinative (Komplex)-Bindungen zur Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen ausbilden, während unter den reinen Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und von der Waals-Wechselwirkungen zu nennen wären. Bevorzugt wird die Ausbildung von kovalenten und/oder koordinativen Bindungen. Konkrete Beispiele für zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen heranziehbare organische Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, β -Dicarbonyl-Verbindungen (z. B. β -Diketone oder β -Carbonylcarbonsäuren) mit polymerisierbaren Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigte Alkohole und Amine, Epoxide und dergleichen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt als derartige Verbindungen werden – insbesondere im Fall von oxidischen Teilchen – hydrolytisch kondensierbare Silane mit mindestens (und vorzugsweise) einem nicht hydrolysierbaren Rest, der über eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einen Epoxidring verfügt. Vorzugsweise weisen derartige Silane die allgemeine Formel (III) auf:



worin Y für $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$ oder Glycidyloxy steht, R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z. B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste R^2 , gleich oder verschieden voneinander, die in der allgemeinen Formel (I) für X genannten Gruppen sind und insbesondere aus Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl und/oder Br) ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Gruppen R^2 identisch und ausgewählt aus Halogenatomen, C_{1-4} -Alkoxygruppen (z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), C_{6-10} -Aryloxygruppen (z. B. Phenoxy), C_{1-4} -Acyloxygruppen (z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und C_{2-10} -Alkylcarbonylgruppen (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte Reste R^2 sind C_{1-4} -Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn Y für $\text{CH}_2=\text{CH}$ steht, bedeutet R^1 vorzugsweise Methyl und kann in diesem Fall auch eine bloße Bindung bedeuten.

Vorzugsweise stellt Y $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$ (wobei R^3 vorzugsweise CH_3 ist) oder Glycidyloxy dar. Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane der allgemeinen Formel (I) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxysilane wie z. B. 3-Methacryloyloxypropyltri(m)ethoxysilan und Glycidyloxyalkyltrialkoxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltri(m)ethoxysilan.

Erfolgt bereits die Herstellung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen, die über polymerisierbare/polykondensierbare Gruppen verfügen, kann von einer nachträglichen Oberflächenmodifizierung abgesehen werden (obwohl diese selbstverständlich als zusätzliche Maßnahme möglich ist).

Die in situ-Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen sei im folgenden am Beispiel von SiO_2 -Teilchen erläutert. Zu diesem Zweck können die SiO_2 -Teilchen z. B. nach dem Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung

mindestens eines hydrolytisch polykondensierbaren Silans mit mindestens einer polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppe hergestellt werden. Als derartige Silane eignen sich beispielsweise die oben bereits beschriebenen Silane der allgemeinen Formel (I) ohne nicht hydrolysierbare Substituenten. Hierbei können auch Silane eingesetzt werden, die über eine (nicht hydrolysierbare) Kohlenwasserstoffgruppe ohne jegliche funktionelle Gruppe verfügen, wie beispielsweise Methyl- oder Phenyltrialkoxysilane. Insbesondere dann, wenn eine leicht zu reinigende (easy to clean) Oberfläche der Schicht gewünscht wird, kann es empfehlenswert sein, eine gewisse Menge (z. B. bis zu 60 und insbesondere bis zu 50 Molprozent auf der Basis aller eingesetzten Silane) von obengenannten Silanen mit fluorhaltigen (nicht hydrolysierbaren) Resten einzusetzen.

Ein (zusätzlicher) Bestandteil der nanoskalige Feststoffteilchen enthaltenden Masse kann beispielsweise auch mindestens eine monomere oder oligomere Spezies sein, die über mindestens eine Gruppe verfügt, die mit den an der Oberfläche der nanoskaligen Teilchen vorhandenen polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen reagieren (polymerisieren bzw. polykondensieren) kann. Als derartige Spezies seien z. B. Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung wie beispielsweise Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid genannt. Bezüglich weiterer Einzelheiten zu den nanoskaligen Feststoffteilchen, den monomeren oder oligomeren Spezies und zusätzlich einsetzbarer Additive wird auf die DE-A-197 46 885 verwiesen, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird. Des weiteren können insbesondere die vorstehend für die Beschichtungszusammensetzung aufgeführten Additive auch bei der nanoskalige Feststoffteilchen enthaltenden Masse eingesetzt werden. Auch die dort für die Additive aufgeführten konkreten Beispiele können für die Deckschicht verwendet werden.

Die nanoskalige Teilchen enthaltende Masse wird bevorzugt naßchemisch auf die Grundschrift aufgebracht. Die Masse liegt daher bevorzugt in Form eines Sols beziehungsweise in Form einer noch fließfähigen Masse (Suspension) vor. Der flüssige Bestandteil dieser Masse setzt sich zum Beispiel aus Wasser und/oder (vorzugsweise mit Wasser mischbarem) organischen Lösungsmittel und/oder Verbindungen, die im Zuge der Herstellung der nanoskaligen Teilchen oder deren Oberflächenmodifizierung eingesetzt oder erzeugt wurden (z. B. Alkoholen im Falle von Alkoxysilanen), zusammen. Gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte geeignete organische Lösungsmittel sind zum Beispiel Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Amide und dergleichen. Hierfür sei auf die oben genannten Lösungsmittel verwiesen. Neben dem Lösungsmittel enthält die nanoskalige Teilchen enthaltende Masse in einer bevorzugten Ausführungsform außer gegebenenfalls einzusetzenden, ebenfalls bereits vorstehend aufgeführten Polymerisationsinitiatoren keine weiteren Additive.

Bei dem zu beschichteten Substrat kann es sich z. B. um ein Substrat aus Metall, Leichtmetall, Glas, Keramik, Glas-keramik, Kunststoff, Holz oder Papier handeln. Das Substrat kann jede beliebige Form, z. B. als Platte, Folie, Scheibe oder eine unregelmäßige Form, aufweisen. Da ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung darin besteht, daß abriebfeste Diffusionssperschichten erhalten werden können, ohne daß hohe Temperaturen eingesetzt werden müssen, ist die Erfindung naturgemäß für thermisch empfindliche Substrate besonders geeignet. Hierzu zählen insbesondere Substrate aus Kunststoff. Beispiele für Kunststoff-Substrate sind Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat, wie Polymethylmethacrylat und Polymethylacrylat, Polyvinylbutyral, Polycarbonat, Polyurethane, ABS-Copolymere oder Polyvi-

nylchlorid. Da die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme auch ohne weiteres transparent hergestellt werden können, sind transparente Substrate, insbesondere Kunststoff, bevorzugt. Selbstverständlich kann das Beschichtungssystem auch für thermisch nicht empfindliche Substrate verwendet werden.

Das Substrat kann auf die übliche Weise vorbehandelt werden, z. B. um eine Reinigung, eine Entfettung, einen Korrosionsschutz, eine Glättung oder eine bessere Haftung mit der Beschichtung zu erreichen. Das Substrat kann z. B. mit einer Unterschicht versehen oder mit einem üblichen Primer, wie Silane oder Aminosilane, mittels Ar/O₂-Plasma oder Corona-Entladung oder geeigneter Bestrahlungsverfahren vorbehandelt werden.

Sowohl die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift als auch die Masse für die Deckschrift(en) werden bevorzugt naßchemisch, insbesondere in Form eines Sols, auf das Substrat aufgetragen. Sie können auf jede übliche Weise aufgetragen werden, z. B. durch Spritzen, Sprühen, Gießen, Streichen, Elektrotaschen, Tauchen oder durch Schleuder- oder Flutbeschichtung. Die Grundschrift weist bevorzugt eine Trockenschichtdicke im Bereich von 1–50 µm, bevorzugt 3–30 µm, und insbesondere 5–10 µm auf. Die oder jede Deckschrift weist bevorzugt eine Trockenschichtdicke im Bereich von 100–1000 nm, bevorzugt 150–500 nm, und insbesondere 200–300 nm auf.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift wird nach dem Auftragen solchen Bedingungen ausgesetzt werden, daß zwar eine Trocknung und/oder eine teilweise Polymerisation oder Härtung stattfinden kann, es wird aber so gearbeitet, daß die Grundschrift noch reaktive Gruppen enthält, also noch keine vollständige Polymerisation und/oder Härtung stattgefunden hat. Die Beschichtungszusammensetzung kann, etwa nach einem Ablüften, z. B. thermisch oder photolytisch behandelt werden, um ein Antrocknen und/oder Anhäften zu erreichen. Die Randbedingungen, z. B. Temperatur, Strahlungsenergie oder Dauer der Behandlung, sind aber so zu wählen, daß die oben genannte Voraussetzung erfüllt bleibt.

Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, die aufgetragene Grundschrift bei einer Temperatur in einem Bereich von Raumtemperatur bis nicht über 100°C, bevorzugt nicht über 85°C, insbesondere nicht über 70°C getrocknet wird.

Bei den reaktiven Gruppen, die in der Beschichtungszusammensetzung noch vorhanden sind, handelt es sich um funktionelle Gruppen, über die eine weitere Polymerisation oder Härtung möglich ist. Bezüglich dieser reaktiven Gruppen wird auf die bezüglich der Materialien für die Beschichtungen genannten funktionellen Gruppen verwiesen. Zu diesen reaktiven Gruppen gehören insbesondere auch die in den Beschichtungszusammensetzungen auf Basis der anorganischen oder organisch modifizierten Verbindungen noch enthaltenen hydrolysierbaren Gruppen (z. B. M-OAlkyl, M Glas- oder Keramikbildendes Element wie Si) und die nach Hydrolyse sich ergebenden Hydroxylgruppen (z. B. M-OH, M Glas- oder Keramikbildendes Element wie Si), die noch nicht, z. B. zu Siloxangruppen, kondensiert wurden. Über diese Gruppen kann dann eine weitere Kondensation erfolgen. Beispiele bevorzugt vorhandener reaktiver Gruppen sind Hydroxylgruppen, hydrolysierbare Gruppen an Glas- oder Keramik-bildenden Elementen (z. B. M-OAlkyl, M-OH), Epoxidgruppen und (Meth)acryloxygruppen. Durch die reaktiven Gruppen liegt auch eine ausreichende Reaktivität zur Erreichung einer ausreichenden Haftung der Deckschrift vor. Über diese reaktiven Gruppen ist eine weitere Polymerisation oder Härtung möglich.

Die vollständige Polymerisation oder Härtung erfolgt erst, nachdem zumindest eine Deckschrift aufgebracht

wurde. Werden mehr als eine Deckschicht aufgebracht, kann zuerst eine Aushärtung der Grundschrift zusammen mit der ersten Deckschicht erfolgen und anschließend werden eine oder mehrere weitere Deckschichten aufgebracht oder alle Schichten werden gemeinsam ausgehärtet. Die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift wird insbesondere so ausgewählt, daß eine harte Grundschrift gebildet wird. Die Härte von Beschichtungen kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, z. B. durch Ritzprüfung. Standardisierte Methoden sind z. B. in oben genannter Literaturstelle von Ullmann angegeben. Unter einer harten Grundschrift wird hierbei vorzugsweise eine Grundschrift verstanden, die zumindest die gleiche Härte, bevorzugt eine höhere Härte, aufweist als das zu beschichtende Substrat.

Auf diese nicht vollständig ausgehärtete oder polymerisierte, noch reaktive Gruppen enthaltende Grundschrift wird dann die nanoskalige Teilchen enthaltende Deckschicht aufgebracht und anschließend gehärtet oder wärmebehandelt. Die Härtung kann z. B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zu den möglichen Härtungsverfahren wird auf die bei der Grundschrift beschriebenen Verfahren verwiesen. Dabei wird angenommen, daß es auch zu Vernetzungsreaktionen zwischen den nanoskaligen Feststoffteilchen über gegebenenfalls vorhandene polymerisierbare/polykondensierbare Oberflächengruppen kommt. Insbesondere bei Einsatz von nanoskaligen Feststoffteilchen ohne polymerisierbare/polykondensierbare Oberflächengruppen wird eine Wärmebehandlung durchgeführt. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, daß es dabei zu Verknüpfungsreaktionen (z. B. über noch vorhandene Silanolgruppen) oder Verdichtungsreaktionen kommt. Natürlich kann es bei der Wärmebehandlung auch zu Härtungsreaktionen kommen.

Die thermische Härtung oder die Wärmebehandlung erfolgt z. B. bei Temperaturen von nicht mehr als 200°C, bevorzugt 60 bis 160°C, besonders bevorzugt 120 bis 130°C. Es sind also Temperaturbereiche möglich, die weit unterhalb der Temperaturen liegen, die gewöhnlich zur Verdichtung oder Sinterung für notwendig erachtet werden (üblicherweise mindestens 450°C). Trotzdem werden außergewöhnlich abriebfeste Diffusionssperrschichten erhalten. Dies ist umso erstaunlicher, da durch direktes Auftragen von nanoskalige Feststoffteilchen enthaltende Massen auf ein Substrat keine geeigneten Beschichtungen erhalten werden können. Es wird vermutet, daß auch Wechselwirkungen zwischen den noch vorhandenen reaktiven Gruppen der Beschichtungsmasse und den reaktiven Gruppen in der für die Deckschicht eingesetzte Masse eine Rolle spielen, z. B. indem sie zu die Haftung verbessernden Bindungen zwischen den Schichten führen.

Es wurde festgestellt, daß die Permeationsrate von Gasen deutlich erniedrigt wird. Die mit einem Taber Abraser nach 1000 Zyklen festgestellten Abriebwerte, gemessen als Streulichtverlust in %, betragen teilweise nicht mehr als 1%. Demgegenüber ergeben sich bei Glas Streulichtverluste von 1,5%, bei transparenten Kunststoffen von 30–60% und bei üblichen Hartschichten von 3–20%.

Das erfindungsgemäße abriebfeste Diffusionssperrschichtsystem auf dem Substrat eignet sich als Schutzschicht für beliebige Substrate. Anwendungsgebiete sind Beschichtungen für Maschinen, Fußböden, Bauteile, Instrumente, Rotoren, Gebrauchsgegenstände, Bedienungselemente, Glas, Materialien aus transparentem Kunststoff, Verschleißungen, Displays, Trinkgefäße, Leichtmetalle, Möbel, Schmuck, sowie beim Fahrzeugbau und beim Innenausbau.

Beispiele

Beispiel 1

5 Herstellung eines Beschichtungssols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines alkoholischen 5,1 Gew.-%igen SiO_2 Sols wurden 247 g Tetraethoxysilan (TEOS) mit 76 g Ethanol in HCl-saurer Lösung (76 g Ethanol + 76 g bidestilliertes H_2O + 5,8 g HCl, 37%ig in Wasser) hydrolysiert und kondensiert. Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) wurde in einem Gewichtsverhältnis von SiO_2 : GPTS von 4 : 1 dazugegeben und das Sol wurde 5 h bei 50°C gerührt. Alternativ kann anstelle von Glycidyloxypropyltrimethoxysilan Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) in einem entsprechenden Gewichtsverhältnis eingesetzt werden.

Beispiel 2

20 Herstellung eines Beschichtungssols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines nanopartikulären TiO_2 -Sols wurden 2,1 g Tetraisopropylorthotitanat zu einem Gemisch von Isopropanol, 0,981 g konz. HCl (37 Gew.-% in Wasser) und 0,105 g H_2O gegeben und es wurde 24 h bei 25°C gerührt. Danach wurden 2 g MPTS zu 200 g TiO_2 -Sol gegeben und unter Rückfluß 5 h bei 50°C gerührt. Ein Teil des Isopropanols (10 g) wurde im Vakuum abdestilliert und 14 g 2-Isopropoxyethanol und der Photostarter UVI® 6974 (Union Carbide) wurden dazugegeben. Alternativ kann anstelle von MPTS die gleiche Menge an GPTS eingesetzt werden.

Beispiel 3

35 Herstellung der Beschichtungssysteme

Applikation der Primerlösung

PC-Platten (Makrolon 3103) der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ wurden als Substrat eingesetzt. Die Primerlösung (2 Gew.-% γ -Aminopropyltriethoxysilan in i-Propanol) wurde mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragsvolumen: 3 ml; Schleudergeschwindigkeit: 1500 U/min. Beschleunigung: 05; Dauer: 10 s) aufgetragen. Die Aushärtung erfolgt bei 130°C (30 min) im Umlufttrockenschrank.

Applikation der harten Grundschrift

Nach der Applikation des Primers wurde ein Hartbeschichtungssystem auf Basis von hydrolysierbaren Epoxysilanen ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragsvolumen: 4 ml; Schleudergeschwindigkeit: 600 U/min; Beschleunigung: 05; Dauer 10 s) aufgetragen. Anschließend erfolgt ein Anhängen dieser Grundschrift bei 80°C (5 min) im Umlufttrockenschrank.

Applikation der Deckschicht

Nachdem die Grundschrift aufgebracht worden war, wurde ein Sol nach Beispiel 1 oder 2 als Deckschicht ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragsvolumen: 3 ml; Schleudergeschwindigkeit: 1500 U/min; Beschleunigung: 05; Dauer 10 s) aufgetragen. Anschließend erfolgte der Aushärtvorgang. Dieser wurde bei 130°C (2 h) im Umlufttrockenschrank durchgeführt.

Charakterisierung der Schichten

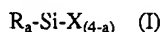
Man erhält Schichtsysteme, deren Haftung nach Gitterschnitt-/Tapetest (DIN 53151 bzw. DIN 58196-K2) sehr gut ist (GT/TT = 010). Der Streulichtverlust nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (DIN 52347/Abriebräder CS-10F/Last 2 × 500 g/Höhe Saugrüssel: 3 mm) beträgt zwischen 1 und 3%. (Diese Werte beziehen sich auf verschiedene Proben, die von verschiedenen Personen an verschiedenen Tagen hergestellt wurden, um eine statistische Absicherung zu erhalten). Die Schichtdicke (trocken) der aufgetragenen Hartschicht beträgt etwa 5 µm. Die Schichtdicke (trocken) der Deckschichten, gemessen mit einem Profilometer, betragen ungefähr 200 bis 300 nm beträgt.

Die Messung der Diffusionsraten erfolgte mit einem Permatran-W 3/31 der Fa. Mocon bei 25°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Diffusionsraten von Wasserdampf liegen z. T. bis zu 20% unter den Diffusionsraten der nicht beschichteten Folien.

Patentansprüche

1. Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem, umfassend eine harte Grundschrift, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und eine Deckschicht auf Basis von nanoskaligen Feststoffteilchen, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskaligen Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die nicht vollständig gehärtete oder polymerisierte, noch reaktive Gruppen enthaltende Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung.
2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundschrift eine Trockenschichtdicke von 1 bis 50 µm aufweist.
3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Deckschicht eine oder mehrere weitere Deckschichten auf Basis von nanoskaligen Feststoffteilchen aufgebracht sind.
4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Deckschicht eine Trockenschichtdicke von 100 bis 1000 nm aufweist.
5. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen hergestellt worden ist, die polymerisierbare und/oder polykondensierbare Oberflächengruppen aufweisen.
6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes Polykondensat aus

(A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 40 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

(B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen

dungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen

umfaßt.

7. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist, und gegebenenfalls einen Härtungskatalysator, ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium, umfaßt.

8. Verfahren zur Herstellung eines Substrats mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat

a) eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen aufbringt und unter Bedingungen partiell härtet oder polymerisiert, daß noch reaktive Gruppen vorhanden sind, und auf diese unvollständig gehärtete oder polymerisierte Grundschrift

b) eine nanoskalige Feststoffteilchen enthaltende Masse aufbringt und zu einer Deckschicht härtet oder wärmebehandelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat vor Aufbringen der Grundschrift mit einem Primer behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundschrift nach dem Auftragen bei einer Temperatur von nicht über 100°C getrocknet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Deckschicht thermisch oder photochemisch härtet.